

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-192333

⑬ Int.Cl.

H 01 L 21/30  
G 03 F 7/00

識別記号

101

府内整理番号

Z-6603-5F  
7124-2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 有機塗布硬化膜の除去方法

⑯ 特願 昭59-47653

⑰ 出願 昭59(1984)3月13日

⑱ 発明者 松崎 晴美 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発明者 高橋 煉吉 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発明者 吉田 正博 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

㉑ 発明者 高草木 常彦 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

㉒ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代理人 弁理士 鶴沼辰之 外1名

最終頁に続く

## 明細書

発明の名称 有機塗布硬化膜の除去方法

## 特許請求の範囲

1. 有機塗布硬化膜が接合された基板から有機塗布硬化膜を除去する方法において、前記有機塗布硬化膜が接合された基板と液化ガス又は超臨界ガスとを接触させた後、該ガスの温度および/又は圧力の条件を変えて前記ガスを膨張させることを特徴とする有機塗布硬化膜の除去方法。
2. 前記ガスが有機溶剤を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の有機塗布硬化膜の除去方法。
3. 前記基板が半導体ウエハであり、前記有機塗布硬化膜が、ホトレジスト材からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の有機塗布硬化膜の除去方法。
4. 前記半導体ウエハは、Si単結晶板にSiO<sub>2</sub>, SiN又はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の保護膜が形成された後、これらの保護膜の面にホトレジスト材を塗布し、所定のパターンで露光によって所定のパターンに重合させ次いでパターンエッチングによって所定のパターンのホトレジスト塗布膜と保護膜を形成し、次いで不純物をドーピングする操作が行なわれている。このようなパターンエッチングが終了した半導体ウエハではホトレジスト塗布膜を除去する必要がある。従来このようなホトレジ

図第3項記載の有機塗布硬化膜の除去方法。

5. 前記ホトレジスト材が、ネガ又はポジタイプであることを特徴とする特許請求の範囲第3項又は第4項記載の有機塗布硬化膜の除去方法。

## 発明の詳細な説明

## 〔発明の利用分野〕

本発明は有機塗布硬化膜が接合された基板から有機塗布硬化膜を除去する方法に係り、特に半導体ウエハのホトレジスト塗布膜の塗布膜を剥離するのに好適な方法に関する。

## 〔発明の背景〕

半導体ウエハはSi単結晶板にSiO<sub>2</sub>, SiN又はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の保護膜が形成された後、これらの保護膜の面にホトレジスト材を塗布し、所定のパターンで露光によって所定のパターンに重合させ次いでパターンエッチングによって所定のパターンのホトレジスト塗布膜と保護膜を形成し、次いで不純物をドーピングする操作が行なわれている。このようなパターンエッチングが終了した半導体ウエハではホトレジスト塗布膜を除去する必要がある。従来このようなホトレジ

(1)

(2)

スト塗布膜の除去方法として、熱硫酸、硫酸あるいは過酸化水素のような強力な酸化剤でホトレジスト塗布膜を溶解する方法が行なわれている。しかしこのような強力な酸化剤を用いる方法では、処理剤中にホトレジスト膜成分が溶解するために処理液の再使用が困難であり処理液の寿命が短いという欠点がある。また処理の仕方によつてはホトレジスト膜の下地材料を侵す恐れもある。一方ホトレジスト膜の下地材料の耐薬品性を考慮してフェノール系有機材料、ハロゲン系有機溶剤などの特別な剝離剤でホトレジスト塗布膜を剥離する方法も行なわれている。しかしここれらの有機溶剤を用いる方法では溶剤の後処理が環境保全上必要であり、引火性薬品のため取り扱い上の問題も生じる。更に低温酸素プラズマによる灰化方法も行なわれているが、この方法ではホトレジスト膜中に含有される重金属は除去できないためホトレジスト膜を除去した後もこれらの重金属は半導体ウエハ面に残存するため新たに重金属を除去する処理が必要となる。

(3)

この膨張力によつて基板から有機塗布硬化膜を除去するようにしたものである。

本発明において、有機塗布硬化膜が接合された基板を高圧下で液化ガスは超臨界ガスと接触させ有機塗布硬化膜自体にあるいは有機塗布硬化膜と基板との界面部に液化ガス又は超臨界ガスを溶解させ、液化ガス超臨界ガスの圧力を低減するか又は液化ガス又は超臨界ガスの温度を上昇させる。これによつて有機塗布硬化膜内あるいは有機塗布硬化膜と基板との界面部に存在する溶解液化ガス又は溶解超臨界ガスが膨張し、この膨張力によつて基板から有機塗布硬化膜が剥離される。液化ガス又は超臨界ガスの溶剤としての特性を利用した液化ガス抽出法や超臨界ガス抽出法は種々提案されている。これらの方法では（A）溶解力が大きいこと、（B）選択性を有すること、（C）抽出物と溶剤との分離が容易であることなどの溶媒としての特性が利用されている。

本発明は（A）溶剤ガスの溶解性と（B）減圧又は昇温による液化ガス又は超臨界ガスの膨張力

(5)

このように従来のホトレジスト塗布膜の除去方法で生じる問題点は、処理液の異常拡散による電子特性の劣化、不純物によるSiO<sub>2</sub>の汚染と電子特性の不安定化、絶縁耐圧の劣化などによる電子の歩留まりを低下させているのが現状である。

## 〔発明の目的〕

本発明は、不純物によるSiO<sub>2</sub>などの保護膜の汚染や電子特性の劣化を防止し、電子の歩留まりの低下を防止できるとともに処理液の再使用が容易な有機塗布硬化膜の除去方法を提供することにある。

## 〔発明の概要〕

本発明はホトレジスト塗布膜のような有機塗布硬化膜を溶解、化学的剝離、酸化などの現象を利用してことなく物理的に剝離する方法を提供するものであつて、有機塗布硬化膜が接合された基板から有機塗布硬化膜を除去する方法において、前記有機塗布硬化膜が接合された基板と液化ガスは超臨界ガスとを接触させた後、該ガスの温度及び／又は圧力の条件を変えて前記ガスを膨張させ、

(4)

を利用するものであつて、従来の抽出法とは原理も目的も異なる。

ここで、超臨界ガスとは、圧力－温度の状態図において、臨界温度以上、かつ、臨界圧力以上の状態にあるものを言う。液化ガスとは、圧力－温度の状態図において、飽和蒸気圧以上の中圧状態にあり、大気圧下で通常の温度においてはガス状であるものを言う。

本発明において液化ガス又は超臨界ガスとしてはCO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>などの非酸化性ガスが使用できるが、コストおよび操作面でCO<sub>2</sub>が好適である。また常温でガス状の有機溶剤は単独でも使用できる。このような有機溶剤としてプロパン、ブタン、塩化メチル、などを用いることができる。これらのガス状有機溶剤は高圧及び低温にすることによつて液化ガス又は超臨界ガスとするとができる。液化炭酸ガスの場合、ホトレジスト塗布膜のような有機塗布硬化膜などの内部又はこれらの膜と基板との界面に完全に侵透しにくいので、この場合炭酸ガスに溶解性の高い有機溶媒を混合すること

(6)

が望ましい。有機溶媒の混合によつて液化ガスの急激な減圧を行なう場合、急激な減圧時の衝撃を緩和する役目を果たす。液化炭酸ガスと相互溶解性の高い有機溶媒としては、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、ケトン系などの有機溶媒があげられる。炭化水素系有機溶媒、例えば、ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエンなどの有機溶媒は液化炭酸ガスに完全に溶解する。またハロゲン化炭化水素系有機溶媒、例えばジクロルメタン、フロンなどは静止状態では不溶であるが攪拌すれば溶解する。アルコール系有機溶媒、例えばエタノール（無水）は液化炭酸ガスに完全に溶解するが、エタノール（含水）は液化炭酸ガスに一部溶解する。またケトン系有機溶媒、例えばアセトンは液化炭酸ガスに完全に溶解する。従つて液化炭酸ガスに混合する有機溶媒は有機塗布硬化膜に対する溶解性あるいは基板を損傷しない特性などを結合的に考慮して選択すべきである。超臨界ガスの場合にも塗布硬化膜に対する溶解及び有機塗布硬化膜と基板との界面に対する侵透性をより完全なものにするためには超

(7)

せた後、ベッセル内圧力を大気迄急激に減圧した。ホトレジスト塗布膜は基板からきれいに剥離脱落した。

## 実施例 2

ホトレジスト塗布膜厚さが約10μのパターンエッティングが終了した電力用のウェハと圧力7.5atm、温度35℃の超臨界炭酸ガスとをベッセル内で接触させ、ベッセル内圧力を大気圧まで急激に減圧した。この際ガスの吸引方向を半導体ウェハの平面部と平行する方向に行なつた。その結果ホトレジスト塗布膜は基板からきれいに剥離脱落しウェハの破損はなかつた。

## 実施例 3

ホトレジスト塗布膜厚さが約10μのパターンエッティングが終了した電力用のウェハとL-CO<sub>2</sub>およびエチルアルコールとの混合溶剤とを室温下でベッセル内で接触させ、ベッセル内圧力を大気圧まで急激に減圧した。その結果ホトレジスト塗布膜は基板からきれいに剥離脱落した。なおガスの吸引方向は実施例1と同様であり、ウェハの破

(8)

臨界ガスに有機溶媒を混合することが望ましい。有機溶媒を用いる場合、少量の有機溶媒中に多量の溶剤ガスが溶解するため使用する有機溶剤量は少なくてすむ。第1図は液化炭酸ガス（以下L-CO<sub>2</sub>と略す）とエチルアルコール水溶液との総合溶解性を示す実験データである。横軸は温度、縦軸はエチルアルコール水溶液中に溶解するL-CO<sub>2</sub>量及びL-CO<sub>2</sub>中に溶解するエチルアルコール水溶液量であつて、エチルアルコール水溶液のアルコール濃度がパラメータである。第1図から温度16℃一定とし、横軸にエチルアルコールのアルコール濃度をとると第2図のよう示され、濃度が90vol%以上では相当量のL-CO<sub>2</sub>がエチルアルコール水溶液中に溶解することがわかる。

## 〔発明の実施例〕

実施例により本発明を詳細に説明する。

## 実施例 1

ホトレジスト塗布膜の厚さが約10μのパターンエッティングが終了した電力用のウェハとL-CO<sub>2</sub>を室温下で所定時間、ベッセル内で接触さ

(9)

れどもなかつた。本実施例においてはL-CO<sub>2</sub>中のエチルアルコールの存在によつて減圧時の衝撃は緩和されたため、ウェハの破損は生じなかつたものと思われる。

## 〔発明の効果〕

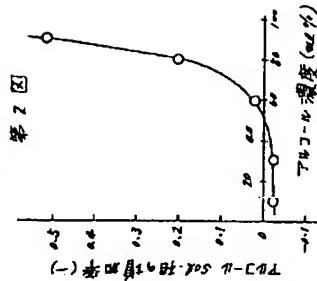
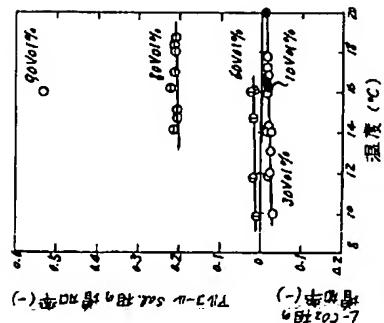
以上のように本発明によれば、基板に接合された有機塗布硬化膜を物理的に剥離除去するため、薬品による酸化分解、溶解等によつて生じる素子特性の劣化がないため素子の歩留まり向上につながる。またホトレジスト塗布膜のように酸化物薄膜からなる保護膜を設ける場合には不純物によるSiO<sub>2</sub>の汚染と素子特性の不安定化、絶縁耐圧の劣化がなく更に次工程における酸化膜除去洗浄が不要となる。また剥離除去されたホトレジスト塗布膜のような有機塗布硬化膜は処理液中に固形物として存在するため回収が容易であり、このため排液処理は大幅に簡略化される。

## 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は液化炭酸ガスとエチルアルコール水溶液との総合溶解性を示すグラフである。

代理人弁理士鶴沼辰之  
(10)

第1図



第1頁の続き

②発明者 佐藤 譲之良 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場

内

②発明者 八木 秀幸 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場

内